

## METHOD FOR PRODUCING MONOGLYCERIDE

**Patent number:** JP2003252829  
**Publication date:** 2003-09-10  
**Inventor:** SAWADA HIROKI; HASHIMOTO JIRO;  
OKA KOJI; MAEDA TOSHIJI  
**Applicant:** KAO CORP  
**Classification:**  
**- international:** C07C67/08; C07C69/30; C07C69/58;  
C11C3/06  
**- european:**  
**Application number:** JP20020056097 20020301  
**Priority number(s):** JP20020056097 20020301

**Report a data error here**

### Abstract of JP2003252829

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a monoglyceride directly from glycerol and a fatty acid in the absence of a catalyst without using an expensive concentration apparatus such as a molecular still, in a short time, with which a product having a high content of  $\geq 55$  wt.% monoglyceride is obtained.

<P>SOLUTION: The method for producing the monoglyceride by reacting glycerol with a fatty acid in the absence of a catalyst comprises mixing operation of glycerol and a fatty acid in which the peripheral speed of the tip of the blade of a stirrer is  $\geq 3$  m/s and the number of passes is  $\geq 0.1$  time/h. <P>COPYRIGHT: (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-252829

(P2003-252829A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 0 7 C 67/08

C 0 7 C 67/08

4 H 0 0 6

69/30

69/30

4 H 0 5 9

69/58

69/58

C 1 1 C 3/06

C 1 1 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2002-56097 (P2002-56097)

(22) 出願日

平成14年3月1日 (2002.3.1)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 沢田 広樹

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 橋本 二郎

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 肇 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノグリセライドの製法

(57) 【要約】

【課題】 分子蒸留器などの高価な濃縮装置を用いず、無触媒でグリセリンと脂肪酸から直接、短時間で、モノグリセライド含量55重量%以上の高含量の生成物を得ることのできる、モノグリセライドの製法の提供。

【解決手段】 グリセリンと脂肪酸を無触媒で反応させてモノグリセライドを製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸に対して攪拌機の羽根の先端の周速が3m/s以上、かつパス回数0.1回/hr以上となる混合操作を含むモノグリセライドの製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリセリンと脂肪酸を無触媒で反応させてモノグリセライドを製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸に対して攪拌機の羽根の先端の周速が3m/s以上、かつパス回数0.1回/hr以上となる混合操作を含むモノグリセライドの製法。

【請求項2】 混合操作を0～120℃で行う請求項1記載のモノグリセライドの製法。

【請求項3】 混合操作に高速回転剪断型攪拌機を用いる請求項1又は2記載のモノグリセライドの製法。

【請求項4】 脂肪酸の炭素数が12～30である請求項1～3のいずれかに記載のモノグリセライドの製法。

【請求項5】 反応温度が180～270℃である請求項1～4のいずれかに記載のモノグリセライドの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グリセリンと脂肪酸から直接、無触媒で、モノグリセライド含量が高い生成物を得る、モノグリセライドの製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】化粧品、食品、工業用の乳化剤あるいは潤滑油の油性剤として広く用いられているモノグリセライドは、グリセリンと脂肪酸から直接エステル化反応により、あるいはグリセリンと油脂のエステル交換反応により製造されている。これらの反応では、一般に、グリセリン、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドの混合物が生じ、グリセリンを除いて計算したモノグリセライド含量は、エステル混合物中約40～50重量%にとどまる。このため、より性能の高い、すなわち、高純度のモノグリセライドを得たい場合には、分子蒸留による精製が行われる。グリセリンと脂肪酸、又はグリセリンと油脂のモル比、あるいはこれら脂肪酸部の炭素数等にもよるが、これらの反応系は、通常、反応末期まで不均一系で、生成するモノグリセライド量は、脂肪酸相あるいは生成エステル相へのグリセリンの溶解度に影響され、単純に仕込みのグリセリン量を増やしてもモノグリセライド含量を上げることはできない。反応混合物中のモノグリセライド含量を短時間で上げる方法として、「モノグリセリド 製造と応用」（津田滋著、1958年発行）には、触媒として水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物を用いてエステル化反応あるいはエステル交換反応を行わせる方法が記載されている。また、JAOCS, vol. 59, No. 10 (1982), 795頁には、攪拌機としてタービンあるいはホモジナイザー等の高速回転攪拌剪断機を用いてグリセリンを硬化綿実油等の油脂と乳化させ、エステル交換する方法が記載されている。

【0003】しかしながら、触媒を用いる方法は、反応時のモノグリセライド含量を保持するために高温下での

中和が必要な他、色相安定性、食品用途での風味の問題などから吸着処理による触媒の除去が要求され、工程的にも、経済的にも好ましいものではない。また、グリセリンを油脂とエステル交換させる方法は、入手できる油脂の種類が限られていることから、アシル基が限定される。高速回転攪拌剪断機を用いてグリセリンと油脂を乳化させてエステル交換反応を行わせる方法は、このような問題の他に無触媒では依然反応が遅いという問題がある。分子蒸留によって純度を上げる方法も、触媒を用いる方法同様、工程的、経済的に好ましいものではないが、その場合でも蒸留原料としてモノグリセライド含量が高いものを用いることが望まれていた。

【0004】本発明の課題は、分子蒸留器などの高価な濃縮装置を用いず、無触媒でグリセリンと脂肪酸から直接、短時間で、モノグリセライド含量55重量%以上の高含量の生成物を得ることのできる、モノグリセライドの製法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、グリセリンと脂肪酸を無触媒で反応させてモノグリセライドを製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸に対して攪拌機の羽根の先端の周速が3m/s以上、かつパス回数0.1回/hr以上となる混合操作を含むモノグリセライドの製法である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いる脂肪酸としては、分岐、直鎖、飽和、不飽和を問わないが、本発明の効果がより明確になる観点から、炭素数12～30のものが好ましく、14～22のものがより好ましい。具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸等の単品脂肪酸、あるいは大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸等の混合脂肪酸等が挙げられる。潤滑油の油性剤として用いる場合は、生成物のハンドリング性に関わる低温流動性の観点から、よう素価が80以上のものが好ましく、130以上のものがより好ましい。具体的には、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸が挙げられる。

【0007】本発明の方法に用いられるグリセリンとしては、特に限定されないが、純度95%以上のものが好ましい。

【0008】本発明において、グリセリンと脂肪酸の反応モル比（グリセリン／脂肪酸）は、モノグリセライド含量の高い生成物を得、また1バッチ当たりの生産性を上げる観点から、1～3が好ましく、更に1.5～3が好ましい。反応温度は、好ましくは180～270℃、更に好ましくは200～260℃、最も好ましくは240～255℃である。反応時間は、高温での長時間の加熱は、グリセリンの縮合物であるジグリセリンの副生量

が増えるので、温度との兼ね合いがあるものの、250℃以上では、12時間以下が好ましく、7時間以下が更に好ましい。

【0009】本発明においては、グリセリンと脂肪酸に対して、攪拌機の羽根の先端の周速が3m/s以上、好ましくは7m/s以上、更に好ましくは10~100m/s、最も好ましくは10~50m/sで、かつ、下式で定義されるパス回数が0.1回/hr以上となる攪拌条件下に混合操作を行わせる。パス回数は、外部循環式攪拌機の場合、好ましくは0.3~100回/hr、特に好ましくは0.3~20回/hrであり、内部挿入式攪拌機の場合、好ましくは100~10000回/hr、更に好ましくは100~5000回/hr、特に好ましくは500~4000回/hrである。

【0010】＜パス回数の定義＞

① 内部挿入式攪拌機の場合（例えば図1, 2, 5に示す装置を用いる場合）

パス回数(回/hr) = Q/液量(L)

ここで、Qは吐出量[L/hr]を示し、以下の式で表される。

【0011】 $Q = Nq \cdot n \cdot d^3 \cdot 10^3 \cdot 60$

Nq: 吐出係数（高速回転剪断型攪拌機では0.2'）

n: 回転数[r/min]

d: 羽根径[m]

（「乳化分散の理論と実際（実用編）」特殊機化工業株式会社編（1997年発行）、23頁参照）

\*: その他の攪拌機では、フラットバドル（4枚羽根）0.50、ピッチドバドル（4枚羽根）0.63、サタケピッチドタービン（6枚羽根）0.66等を用いる

（「攪拌技術」佐竹化学機械工業株式会社編（1992年発行）、458頁参照）。

【0012】尚、図5に示す様に複数の攪拌機を同一容器内に設置する場合は周速の大きい方で計算する。

② 外部循環式攪拌機の場合（例えば図3, 4に示す装置を用いる場合）

パス回数(回/hr) = 循環流量(L/hr) / 全液量(L)

本発明で行う、攪拌機の羽根の先端の周速が3m/s以上、かつパス回数0.1回/hr以上となる混合操作は、反応温度に達すると同時に進めてもよいが、反応温度に達する前に0~120℃、好ましくは20~100℃で行うのがよく、更にそのまま反応終了時まで続けるのがより好ましい。

【0013】本発明で行う混合操作に用いられる攪拌機及び反応装置の構成としては、以下のものが挙げられる。

【0014】＜攪拌機＞

① 通常攪拌機

通常、周速10m/s以下で、構造が簡単で安価である。具体的には、多翼タービン翼、フラットタービン翼、フラットバドル翼、ピッチドタービン翼、ピッチド

バドル翼、プロペラ等が挙げられる。好ましくは、多翼タービン翼、フラットタービン翼、フラットバドル翼等が使用される。

【0015】② 高速回転遠心放射型攪拌機（ディスパーミキサー）

丸鋸の刃を交互に上下に折り曲げた歯付き円盤形インペラを周速10~30m/sで運転する。具体的には、特殊機化工業（株）製のT. K. ホモディスパー等が挙げられる。

10 【0016】③ 高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサー）

高速回転（周速10~30m/s）する回転翼（タービン）と固定環（ステーター）を組み合わせたもので、両者の間に設けられた微細な間隙で起こる強力な剪断作用や衝撃力を利用して流体を微粒化する。処理液を入れた容器に上部より挿入し回分攪拌を行う内部挿入式タイプや流体の入り口と出口を設けた円筒状容器内にタービン、ステーターを挿入したものに処理液をワンスルーで通過させ連続的に攪拌を行う連続処理方式タイプがある。前者のものとしては、特殊機化工業（株）製のT. K. ホモミキサー、ウルトラタックス、後者のものとしては、特殊機化工業（株）製のT. K. バイブラインホモミキサー、T. K. ホモミックラインミル、T. K. ホモミックラインフロー、エバラ製作所（株）製のマイルダ等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる攪拌機としては、上記②及び③に示す高速回転式の攪拌機が好ましく、特に、③の高速回転剪断型攪拌機が好ましい。

【0018】＜反応装置＞本発明に用いられる反応装置の具体例を図1~5に示す。図1は、容器2に通常攪拌機1を挿入したものである。図2は、容器2に高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機3を挿入したものである。図3は、容器2（通常攪拌機1を挿入してもよい）に外部循環路（ポンプ5を設置してもよい）を設け、更に外部循環路に連続処理方式の高速回転剪断型攪拌機4を設置したものである。図4は、容器2（通常攪拌機1を挿入してもよい）に外部循環路（ポンプ5を設置してもよい）を設け、更に外部循環路に小容量の容器6を設け、容器6内に高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機3を挿入したものである。図5は、同一容器2内に通常攪拌機1と高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機3を挿入したものである。図3及び4に示す装置は、既存の攪拌槽を利用でき、且つ攪拌機も大型化しないことから経済的に好ましい。

【0019】本発明の方法で得られるモノグリセライド含量が高い反応生成物は、そのまま化粧料、食品、工業用の乳化剤あるいは潤滑油の油性剤等として使用することもできるが、公知の方法、例えば通常の減圧蒸留によ

りグリセリンを除去したり、更には分子蒸留によりモノグリセライド純度を90%以上にして使用することもできる。

#### 【0020】

##### 【実施例】実施例1

2Lのステンレス製の容器にグリセリン553g（6モル）とオレイン酸（花王株式会社製、ルナックO-P）829g（3モル）を仕込み、ホモキサー（みづほ工業株式会社製QUICK HOMO MIXER LR-2）を挿入し、上部に脱水管、窒素導入管、温度計を10 備えたふたを装着し、窒素雰囲気下、30～40℃、8 \*

$$\text{モノグリセライド含量(\%)} = \frac{\text{モノグリセライド面積\%}}{\text{モノグリセライド面積\%} + \text{ジグリセライド面積\%} + \text{トリグリセライド面積\%}} \times 100$$

#### 【0022】実施例2

30～40℃で1時間攪拌する操作を省く以外は、実施例1と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.53mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で60%であった。

#### 【0023】実施例3

3Lのステンレス製の容器にグリセリン553g（6モル）とオレイン酸（花王株式会社製、ルナックO-P）829g（3モル）を入れ、ホモキサー（特殊機化学工業株式会社製T. K. オートホモミキサーM型/MARK II2.5S型）を挿入し、25～50℃、10000r/min（周速13.1m/s、パス回数1170回/hr）で15分間攪拌した。内容物を通常攪拌機（攪拌翼は、長さ3.8cm、幅1cmの4枚羽根からなるフラットパドル）、脱水管、窒素吹き込み管、温度計を備えた2Lの四ツ口フラスコに移し、窒素吹き込み下、5000r/minで攪拌（周速2.0m/s、パス回数4100回/hr）しながら250℃まで1.5時間かけて昇温し、4時間反応させた。反応混合物の酸価は、0.23mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で55%であった。

#### 【0024】実施例4

ホモキサーの回転数を3000r/min（周速4.2m/s、パス回数430回/hr）にする以外は、実施例1と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.41mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で58%であった。

#### 【0025】比較例1

ホモキサーの回転数を1500r/min（周速2.1m/s、パス回数220回/hr）に換える以外は、実施例1と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.38mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で49%であった。

#### 【0026】比較例2

ステンレス製の容器でホモキサーを用いて攪拌する操作を省く以外は、実施例3と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.51mg KOH/gで、モノ

\*000r/minで1時間攪拌（周速11.3m/s、パス回数1180回/hr）した後、1.5時間かけて250℃まで昇温し、そのまま4時間反応させた。その間、ホモキサーの回転数は、8000r/minに維持した。反応混合物の酸価は、0.36mg KOH/gで、GPC分析（ゲル濾過クロマトグラフィー、カラム：TS KgelG2000HXL + TSKgelG1000HXL、検出器：RI、溶離液：THF、以下同じ）より、下記式に従って求めたモノグリセライド含量（以下同様）は63%であった。

#### 【0021】

##### 【数1】

グリセライド含量は、GPC分析で48%であった。

#### 【0027】比較例3

グリセリンの量を460g（5モル）に、オレイン酸をトリオレイン（酸価：0.08mg KOH/g、ケン化価：189mg KOH/g、関東化学株式会社製）891g（1モル）に変える以外は実施例2と同様にして反応を行った（周速11.3m/s、パス回数1200回/hr）。反応混合物上層のケン化価は、169mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で14%であった。

#### 【0028】実施例5

反応温度を235℃に変える以外は実施例1と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.32mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で55%であった。

#### 【0029】比較例4

反応温度を235℃に変える以外は比較例2と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.36mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で44%であった。

#### 【0030】実施例6

オレイン酸をトール油脂脂肪酸863g（3モル）に変える以外は実施例1と同様にして反応を行った（周速11.3m/s、パス回数1150回/hr）。反応混合物の酸価は、0.38mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で62%であった。

#### 【0031】実施例7

脱水冷却器を備えた5000Lのステンレス製の反応槽にグリセリン615kg（6.68kモル）とトール油脂脂肪酸960kg（3.34kモル）を仕込み、少量の窒素を液中に吹き込みながら、室温でピッチドタービン翼により、124r/minで通常攪拌（周速4.2m/s、パス回数450回/hr）を行うとともに、循環ラインを通じてT. K. ホモミックスラインミルに送液した（前記装置構成は図3を参照、3600r/min、周速18.8m/s、パス回数2.2回/hr）。そのまま30～40℃で3時間攪拌混合した後、3時間かけて250℃ま

で昇温し、4時間加熱した。反応混合物の酸価は、0.68mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で66%であった。

#### 【0032】実施例8

30～40℃で3時間攪拌混合する操作を省く以外は、実施例7と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.69mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で58%であった。

#### 【0033】実施例9

実施例8で、T. K. ホモミックラインミルに送液しない以外は、実施例8と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.87mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で55%であった。

#### 【0034】実施例10

\*

	原 料 (モル数)				攪 拌 条 件					反 応 条 件		モノグリセ ライド含量 (%)
	グリセリン	オレイン酸	トリオレイン	トール油 脂肪酸	攪 拌 機 (羽根)	回転数 (r/min)	周速 (m/s)	パス回数 (回/hr)	攪拌 方法	反応 温度 (℃)	反応 時間 (hr)	
実施例1	6	3	-	-	ホモミキサー	8000	11.3	1180	A	250	4	63
実施例2	6	3	-	-	ホモミキサー	8000	11.3	1180	B	250	4	60
実施例3	6	3	-	-	T.K.オートホモミキサー	10000	13.1	1170	C	250	4	55
					フラットパドル	500	2.0	4100				
実施例4	6	3	-	-	ホモミキサー	3000	4.2	430	A	250	4	58
比較例1	6	3	-	-	ホモミキサー	1500	2.1	220	A	250	4	49
比較例2	6	3	-	-	フラットパドル	500	2.0	4100	B	250	4	48
比較例3	5	-	1	-	ホモミキサー	8000	11.3	1200	B	250	4	14
実施例5	6	3	-	-	ホモミキサー	8000	11.3	1180	A	235	4	55
比較例4	6	3	-	-	フラットパドル	500	2.0	4100	B	235	4	44
実施例6	6	-	-	3	ホモミキサー	8000	11.3	1150	A	250	4	62
実施例7	6680	-	-	3340	T.K.ホモミック ラインミル	3600	18.8	2.2	A	250	4	66
実施例8	6680	-	-	3340	T.K.ホモミック ラインミル	3600	18.8	2.2	B	250	4	58
実施例9	6680	-	-	3340	ビッチタービン攪	124	4.2	450	B	250	4	55
実施例10	15364	-	-	7682	T.K.ホモミック ラインミル	4800	28.4	0.33	A	250	4	58

#### 【0037】注)

攪拌方法A：原料を30～40℃で所定時間攪拌混合する操作を含む方法

攪拌方法B：原料を30～40℃で所定時間攪拌混合する操作を含まない方法

攪拌方法C：T. K. オートホモミキサーによる攪拌後、フラットパドルによる攪拌を行う方法

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の方法により、従来の方法では得られなかったモノグリセライド含量の高い生成物を、グリセリンと脂肪酸から短時間で容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いられる、通常攪拌機を備えた反応装置の略示図である。

\*グリセリンの量を1415kg (15.364kmol)、トール油脂脂肪酸の量を2208kg (7.682kmol)、T. K. ホモミックラインミルの回転数を4800r/min (周速28.4m/s、パス回数0.33回/hr)に換える以外は、実施例7と同様にして反応を行った。反応混合物の酸価は、0.87mg KOH/gで、モノグリセライド含量は、GPC分析で58%であった。

【0035】実施例1～10及び比較例1～4の攪拌条件、反応条件及び得られた反応混合物のモノグリセライド含量をまとめて表1に示す。

#### 【0036】

#### 【表1】

【図2】 本発明に用いられる、高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機を備えた反応装置の略示図である。

【図3】 本発明に用いられる、連続処理方式の高速回転剪断型攪拌機を備えた外部循環式反応装置の略示図である。

【図4】 本発明に用いられる、高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機を備えた外部循環式反応装置の略示図である。

【図5】 本発明に用いられる、通常攪拌機と高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高速回転剪断型攪拌機を備えた反応装置の略示図である。

#### 【符号の説明】

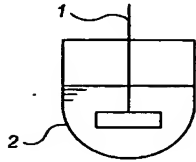
1：通常攪拌機

2：容器

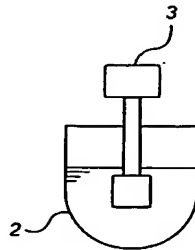
3：高速回転遠心放射型攪拌機もしくは内部挿入式の高  
速回転剪断型攪拌機  
4：連続処理方式の高速回転剪断型攪拌機

5：ポンプ  
6：小容量の容器

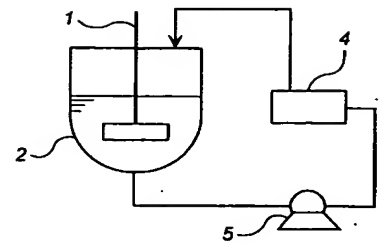
【図1】



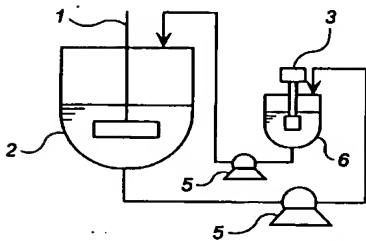
【図2】



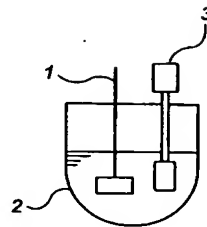
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 岡 広史  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 前田 利次  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA90 BC10 BC18  
BD21 BD81 KA04 KA06  
4H059 BA13 BA26 BA34 BB02 BB03  
CA48 CA72